

## — 原 著 —

## 高濃度オゾン条件下での針葉樹からのモノテルペン放出量

西村 弘<sup>1\*</sup>, 近藤 明<sup>1</sup>, 乾 雄人<sup>1</sup>, 嶋寺 光<sup>1</sup>, 井上 義雄<sup>1</sup>

## Monoterpene emissions from Japanese coniferous trees under high ozone concentration

Hiroshi Nishimura<sup>1\*</sup>, Akira Kondo<sup>1</sup>, Yuto Inui<sup>1</sup>, Hikari Shimadera<sup>1</sup>, Yoshio Inoue<sup>1</sup><sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

\*Corresponding author: nishimura@ea.see.eng.osaka-u.ac.jp

This study investigated the effects of a high ozone concentration on monoterpene emissions from Japanese dominant coniferous trees (*C. japonica*, *C. obtusa* and *P. densiflora*). Sampling experiments were performed with young trees using a growth chamber in which the ozone concentration, air temperature, humidity and light intensity were controlled. In every experiment, the  $\alpha$ -Pinene emissions increased immediately after the beginning of the ozone exposure, then decreased and converged. Under baseline experimental conditions (ozone concentration: 100 ppb, increasing rate of ozone concentration at the beginning of ozone exposure: 100 ppb h<sup>-1</sup>, air temperature: 30°C, relative humidity: 50%, light intensity: 850  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ), the  $\alpha$ -Pinene emissions from *C. obtusa* and *P. densiflora* converged after the ozone exposure were lower than those before the ozone exposure, while the  $\alpha$ -Pinene emissions from *C. japonica* that converged after the ozone exposure were similar to those before the ozone exposure. In addition, the  $\alpha$ -Pinene emissions from *C. japonica* that converged after the ozone exposure increased with the increasing light intensity, decreased with the increasing air temperature, and were affected by the increasing rate of the ozone concentration at the beginning of the ozone exposure. These results indicated that environmental factors other than the ozone concentration level affect the difference between the monoterpene emissions before and after the ozone exposure.

**Key words :**  $\alpha$ -Pinene, growth chamber, ozone exposure, *C. japonica*, monoterpene

## 1. 緒 言

植物由来の揮発性有機化合物 (Biogenic Volatile Organic Compounds, 以下BVOCs) としてイソプレンやモノテルペンなどが知られており、人為起源の非メタン系の炭化水素の全球年間放出量0.1 PgCの約10倍 (1.2 PgC) の放出があると考えられている (Guenther, 2002)。モノテルペン類は、葉温 (Dement et al., 1975; Tingey, 1981; Guenther et al., 1991; Guenther et al., 1993)、相対湿度 (Vallat et al., 2005)、光量 (Schuh et al., 1997)、葉の水分量 (Lamb et al., 1985) 等の影響を受ける。加えて、特定のテルペノイドが季節 (Matsunaga et al., 2013) の影響を受けることも報告されている。さらに、BVOCsは対流圏における光化学オキシダントの生成に寄与する (Guenther et al., 1995) だけでなく、オゾンやOHラジカルとの反応性が高くエアロゾル前駆体の生成にも関与する (Yokouchi and Ambe, 1985; Claeys et al., 2004) ことが知られている。

現在、光化学オキシダント濃度は全国平均 (昼間の日最高1時間値の年平均) でいまだ漸増傾向 (環境省, 2012) である。光化学スモッグ注意報の発令基準の120 ppb (v/v) 以上

の高濃度が観測される地域も存在し、今後も対流圏オゾン濃度の上昇が懸念される。光化学オキシダント前駆物質の特に大きな排出源である森林起源BVOCsの放出インベントリの精緻化は急務で、非常に重要な課題である。これまでにオゾン暴露による樹木の成長や生理機能に対する影響調査は多く行われているが (伊豆田ら, 2001)、植物へのオゾン暴露がBVOCs放出量に及ぼす影響に関する研究は限られている。一般的に、BVOCs排出量調査の実験は、ほとんどがオープントップチャンバー法や枝チャンバー法など外空間実験である (Nunes and Pio, 2001; Llusà et al., 2002; Abeyratne and Ileperuma, 2006; 谷, 2010)。これらの実験は、自然林から直接サンプリングできるが、日中の天候変化による影響を受けるため、外的要因の経時変化による影響を観察することが難しい。そのため、オゾン濃度等の外的要因がBVOCs放出量に及ぼす影響については長期間での評価にとどまっている。そこで、本研究では、天候変化による影響を受けず室内でオゾン濃度を短期的かつ定量的に暴露することが可能なグロースチャンバー法を用いて、日本の主要な針葉樹からオゾン暴露時に放出されるモノテルペンの時間変化を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置

実験装置は、グロースチャンバー (TGE-3 エスベックミック)、熱脱着装置 (ATD-50 PerkinElmer) を備えたガスクロマトグラフ・質量分析装置 (Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, QP2010 島津、以下 GC/MS)、オゾン測定器 (MODEL-1150 ダイレック)、大気サンプリングポンプ (SP208-1000Dual ジーエルサイエンス)、捕集剤 Tenax TA (60/80 mesh ジーエルサイエンス) を充填した捕集管、オゾンフィルター (100% KI 和光純薬)、シリカゲル ( $\text{SiO}_2$  和光純薬)、テフロンチューブで構成した。

### 2.2 供試樹木

供試樹木として、国内の優先樹種で BVOCs の主要な放出源である針葉樹のスギ (*Cryptomeria japonica*、ヒノキ科スギ属)、ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*、ヒノキ科ヒノキ属)、アカマツ (*Pinus densiflora*、マツ科マツ属) の 3 種を選択した。本実験ではグロースチャンバーの容量制限から成木でなく、占有率の十分小さい 6 本の苗木 (0.8-1.2 m) を使用した。

### 2.3 グロースチャンバーによるサンプリング方法

樹木からのモノテルペン放出を安定化させるため、前日にチャンバー内に 6 本の供試樹木を入れ順化させた。その後、チャンバー内の換気扇 ( $60 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ) を起動させ十分に通気し、オゾン、モノテルペン類が検出されていないことを確認した後、温度と光量を制御し実験を行った。チャンバー内の温度は、Guenther et al. (1993) によって提案された基準温度条件 ( $30^\circ\text{C}$ ) を採用し、相対湿度を 50% に制御した。基準光量は、設備の制約上  $850 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  とした。放出モデル (Guenther et al., 1993) での基準光量は、 $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  であるが、光量変化に伴う放出量変化を精緻に評価しておらず、設定した光量との差は軽微であると考えられる。そこで本実験は、温度  $30^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50%、光量  $850 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  を基準状態とした。サンプリングポンプを用いて  $200 \text{ mL min}^{-1}$  の流量で 60 分間、チャンバー内の試料大気をテフロンチューブで誘導し、シリカゲル、オゾンフィルターで反応物質をフィルタリング後、捕集管に採取した。その後、試料を直ちに ATD、GC/MS を用いて定量した。採取は 1 時間ごとに行い、16 時間連続して試料採取・分析を行った。実験終了後、使用した 6 本の樹木から最も葉の多い苗木と葉の少ないものを選択し、すべての葉を切り取り  $105^\circ\text{C}$  で 24 時間乾燥後、重量測定を行った。その平均値を用いて樹種ごとの葉の総乾燥重量を推計した。その後、樹木ごとのモノテルペン放出速度を算出し値を葉の総乾燥重量で除して、乾燥重量・単位時間あたりのモノテルペン放出量を求めた。

### 2.4 オゾン暴露実験

オゾン暴露実験における装置と実験の流れを Fig. 1 に示

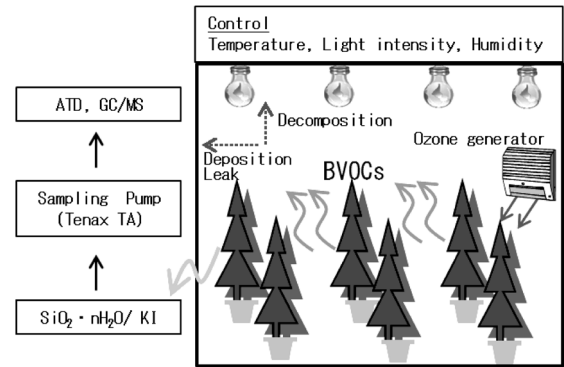


Fig. 1 Growth chamber and sampling procedure.

す。2.3 節で記述したグロースチャンバー内にオゾン発生器 (VR-40 オーニット製) を設置し、1 時間で 100 ppb になるように上昇させた後、タイマー (KV-P16R キーエンス製) を用いてオゾン濃度を  $100 \pm 20 \text{ ppb}$  に制御し、基準状態下でオゾン暴露実験を行った。また、オゾン暴露下での温度依存性、光量依存性を把握するため基準状態と異なる温度 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ )、光量 ( $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $1200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) での実験も行った。捕集管内に BVOCs を採取する際、管中での BVOCs とオゾンの反応を防ぐために、オゾンフィルターを取り付けた。さらにフィルターと空気中の水分の反応を防ぐために、フィルター前にシリカゲルを取り付けた。オゾン暴露前の基準状態のモノテルペン放出量を算出するため、暴露前の 4 時間、1 時間ごとに BVOCs 採取を行い平均化し、その後 1 時間ごとに暴露下での BVOCs 採取・測定を 16 時間連続して行った。

### 2.5 モノテルペン定量分析方法

本研究では、Isoprene、モノテルペン類 9 種  $\alpha$ -Pinene、 $\beta$ -Pinene、 $\beta$ -Myrcene、 $\alpha$ -Phellandrene、 $\alpha$ -Terpinene、*p*-Cymene、*d*-Limonene、 $\gamma$ -Terpinene、Terpinolene の 10 種類を測定対象とし、以下の測定条件で分析した。ATD-50 のチューブオープン温度を  $280^\circ\text{C}$ 、コールドトラップ温度は  $-30^\circ\text{C}$ 、二次脱着温度は  $280^\circ\text{C}$ 、加熱バルブ温度は  $200^\circ\text{C}$ 、トランスファーライン温度を  $200^\circ\text{C}$  に設定した。捕集管は熱脱着装置で、2 分間パージした後、 $280^\circ\text{C}$  で 10 分間脱着し、その後  $-30^\circ\text{C}$  で高速にトラップへ吸着、再びトラップから脱着し 38.8 分間 GC カラムに送入した。GC 分析において、キャリアーガスとして高純度 (99.999%) の He ガス、DB-5MS キャピラリカラム (膜相:  $0.25 \mu\text{m}$ , 30 m length  $\times$  0.25 m i.d. J & W Scientific 製) を使用した。カラムのオープン温度は  $35^\circ\text{C}$  で 2 分間保持、 $20^\circ\text{C/min}$  で  $70^\circ\text{C}$  まで上昇させ、その後  $1^\circ\text{C/min}$  で  $80^\circ\text{C}$  まで上昇、 $2^\circ\text{C/min}$  で  $125^\circ\text{C}$  まで昇温させた後、 $30^\circ\text{C/min}$  で  $200^\circ\text{C}$  まで上昇させ定量した。これらの定量時に用いた検量線の相関係数は、すべて 0.99 以上である。

## 2.6 BVOCs測定結果の補正

チャンバー実験では、チャンバー内の壁面沈着や漏れ、BVOCsの自己分解が生じる。樹木からのBVOCs放出量を正確に推定するため、これらを考慮しなければならない。

### 2.6.1 BVOCs減衰速度係数算出方法

チャンバー内のBVOCsは、自己分解、壁面沈着、チャンバーからの漏れにより濃度が減少する。以上を考慮したBVOCsのチャンバー内濃度変化は、式(1)で表現される。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{G}{V} - \alpha C \quad (1)$$

$C$ : BVOCs濃度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )、 $t$ : 時間 (s)、 $G$ : 樹木からのBVOCs放出速度 ( $\text{mol s}^{-1}$ )、 $V$ : チャンバーの体積 ( $\text{m}^3$ )、 $\alpha$ : BVOCsの自己分解、壁面沈着、チャンバーからの漏れによる減衰速度 ( $\text{s}^{-1}$ )である。BVOCs濃度 $C$ は式(2)により求めることができる。

$$C = \frac{C_{GC}d}{1000qt_sM} \quad (2)$$

$C_{GC}$ : GC/MSからの測定値 (pL)、 $d$ : BVOCs密度 ( $\text{g mL}^{-1}$ )、 $q$ : サンプリング流量 ( $\text{mL min}^{-1}$ )、 $t_s$ : サンプリング時間 (min)、 $M$ : BVOCs分子量 ( $\text{g mol}^{-1}$ )である。ある時刻の濃度を $C^n$ 、 $\Delta t$ 進んだ次の時刻の濃度を $C^{n+1}$ とすると樹木からのBVOCs放出速度 $G$ は式(3)から算出できる。減衰速度 $\alpha$ は、供試樹木を入れない濃度減衰実験により求めることができる。

$$G = V\alpha \frac{C^{n+1} - C^n \exp(-\alpha\Delta t)}{1 - \exp(-\alpha\Delta t)} \quad (3)$$

### 2.6.2 オゾンとBVOCsの反応定数算出方法

オゾン暴露実験では、チャンバー内においてBVOCsとオゾンが共存しておりBVOCsが酸化反応を起こすと、メタクロレイン、メチルビニルケトン、ピノンアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトン等の含酸素化合物が生成される(Killus and Whitten, 1984; Hatakeyama et al., 1991)。反応以外にBVOCsとオゾンは様々な要因によりその濃度が減少する。BVOCsとオゾンの1次反応を仮定すると、BVOCsのチャンバー内濃度変化は、式(4)で示される。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{G}{V} - \alpha C - kC[\text{O}_3] \quad (4)$$

$[\text{O}_3]$ : オゾン濃度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )、 $k$ : BVOCsとオゾンの反応定数 ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )である。反応定数 $k$ は、オゾン濃度一定で供試樹木を入れない濃度減衰実験により求めることができる。

## 2.7 モノテルペン放出量の算出

モノテルペン放出量は葉温に依存し、Guenther et al. (1993)によって示されたモデル式(5)を用いて算出できる。

$$E_T = E_S \exp\{\beta(T - T_S)\} \quad (5)$$

$E_T$ : 葉温 $T$ での放出速度 ( $\mu\text{g gdw}^{-1} \text{s}^{-1}$ )、 $E_S$ : 基準温度 $T_S$  ( $30^\circ\text{C}$ )での放出速度 ( $\mu\text{g gdw}^{-1} \text{s}^{-1}$ )である。赤外線サーモグラフィ装置 (TH9100MR/WRサーモトレーサ)を用いて基準状態でのチャンバー内樹木の葉温を測定したところ、葉温は気温よりも $4^\circ\text{C}$ 高かった。また、経験係数 $\beta$ は、 $0.09^\circ\text{C}^{-1}$ を用いた。

## 3. 結果・考察

### 3.1 減衰実験

濃度減衰の影響を算出するため、標準試料をチャンバー内で酸化させ、減衰速度 $\alpha$ とオゾンとの反応定数 $k$ を求めた。ここでは、放出量の多かった $\alpha$ -Pinene、 $\beta$ -Pinene、 $d$ -Limoneneとオゾンとの減衰実験の結果をFig. 2に示す。実験より、 $\alpha$ -Pinene、 $\beta$ -Pinene、 $d$ -Limoneneの減衰速度は $4.97 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 、 $3.67 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 、 $5.83 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ 、オゾン反応定数は $53.9 \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $11.6 \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、 $26.8 \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ を得た。これらのモノテルペンとオゾンとの反応定数は既存の研究 (Atkinson et al., 1982; Atkinson et al., 1990; Bao et al., 2008)の数値の範囲に収まっており、本実験の妥当性を示している。

### 3.2 基準状態におけるモノテルペン類放出量

Fig. 3にスギ、ヒノキ、アカマツのモノテルペン類の放出割合を示す。すべての実験において、最も多く放出されたモノ

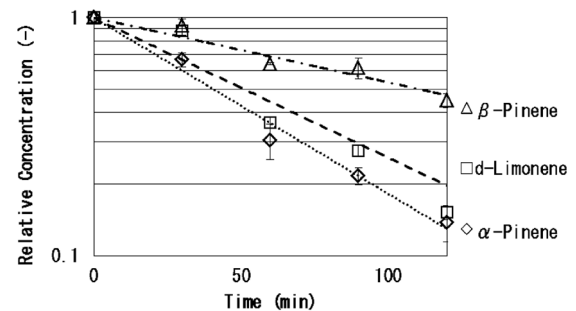


Fig. 2 Decay experiment for monoterpene in growth chamber.

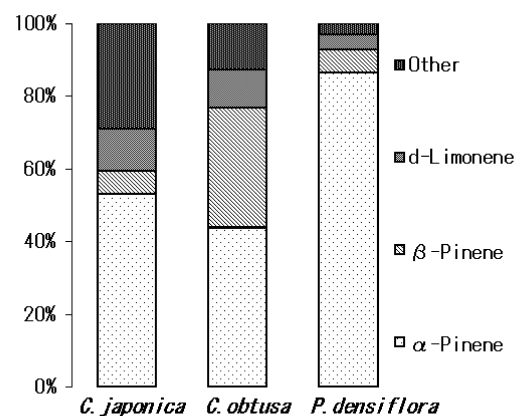


Fig. 3 Composition of monoterpene emitted from target trees.

ノテルペン類は $\alpha$ -Pineneであった。各樹木の乾燥重量あたりのモノテルペン類基準放出量をTable 1に示す。以降のオゾン暴露によるモノテルペン放出量の経時変化については、放出量が多い $\alpha$ -Pineneを対象とする。また、オゾン暴露による放出量変化の影響を算出するため、暴露前4時間の平均した基準放出量で、オゾン暴露開始後の各経過時間の放出量を除した放出量比で議論を行う。

### 3.2.1 スギの $\alpha$ -Pinene放出量

9月、11月、1月にスギへ100 ppbのオゾンを暴露したときの $\alpha$ -Pinene放出量比をFig. 4に示す。暴露直後に $\alpha$ -Pinene放出量は約2~4倍増加し、その後、緩やかに減少・収束した。暴露前と実験開始後12時間後以降の放出量の有意差検定 ( $p < 0.01$ ) では、3回中2回の実験で暴露前と収束期の放出量に有意差がみられなかった。収束期の $\alpha$ -Pinene放出量比は、平均±標準偏差で $1.01 \pm 0.33$ となった。 $\alpha$ -Pinene放出量 ( $\times 10^{-3} \mu\text{g gdw}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) の月ごとの測定結果は、9月が最も多く35.2、11月は6.4、1月は0.3となり、ばらつきがあるが、樹木からの $E_s$ は季節によって大きな違いがあることも報告されている (Yokouchi and Ambe, 1984; Kim et al., 2005)。今回の結果も季節性によるものであると考えられる。放出量には差はあるが、季節によらず同様の挙動を示していることから樹木の放出する $\alpha$ -Pineneはオゾンに依存性があると考えられる。

Table 1 Standard emissions of target trees ( $10^{-3} \mu\text{g gdw}^{-1} \text{h}^{-1}$ ).

	<i>C. japonica</i>	<i>C. obtusa</i>	<i>P. densiflora</i>
Isoprene	0.2	0.4	0.9
$\alpha$ -Pinene	14.0	3.9	33.7
$\beta$ -Pinene	1.7	3.0	2.4
$\beta$ -Myrcene	1.5	N.D.	N.D.
$\alpha$ -Phellandrene	4.2	N.D.	N.D.
$\alpha$ -Terpinene	0.3	N.D.	N.D.
<i>P</i> -Cymene	1.2	0.7	0.2
<i>d</i> -Limonene	3.0	0.9	1.7
$\gamma$ -Terpinene	N.D.	N.D.	N.D.
Terpinolene	0.3	N.D.	N.D.
Total	26.3	9.0	38.9

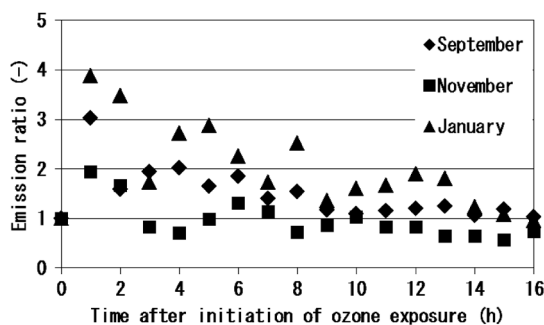


Fig. 4 Normalized  $\alpha$ -Pinene emissions after ozone exposure for *C. japonica*.

### 3.2.2 ヒノキ、アカマツの $\alpha$ -Pinene放出量

9月にヒノキ、アカマツへ100 ppbのオゾンを暴露した結果をFig. 5、Fig. 6に示す。暴露直後に $\alpha$ -Pinene放出量はヒノキで約3倍、アカマツで約1.8倍増加した。その後、両樹木の放出量は減少・収束した。暴露前と実験開始後12時間後以降の放出量の有意差検定 ( $p < 0.01$ ) では、すべてのヒノキ、アカマツの実験で暴露前と収束期間で有意差が観察された。収束期の $\alpha$ -Pinene平均放出量比は、 $0.53 \pm 0.21$ 、 $0.46 \pm 0.24$ であった。

基準状態では、すべての樹木においてオゾン暴露直後、放出量が急激に増加・減少し、収束するといった挙動を示した。その理由として、樹木が短時間で高濃度オゾンを暴露されたことによりストレスを受け、 $\alpha$ -Pinene放出を急激に増加させたと考えられる。その後、 $\alpha$ -Pinene放出量は徐々に減少、一定の値に収束した。その理由として、樹木がオゾンに順化しストレスが軽減したためだと考えられる。オゾン暴露時スギと同じような挙動を示すものの、順化がスギよりも早く、収束期ではすべての実験で暴露前に比べ $\alpha$ -Pinene放出量が少ないことが示された。

### 3.3 光量変化

オゾン暴露下での光量の影響を検討するため、チャンバー内の温度を30°Cに固定し、基準状態と異なる光量 $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、 $1200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ で制御しスギを用いて実験を行った。暴露開始後、基準状態と同じような挙動が示されたものの、収束期の $\alpha$ -Pinene放出量が異なった。暴露前と実験開始後12時間後

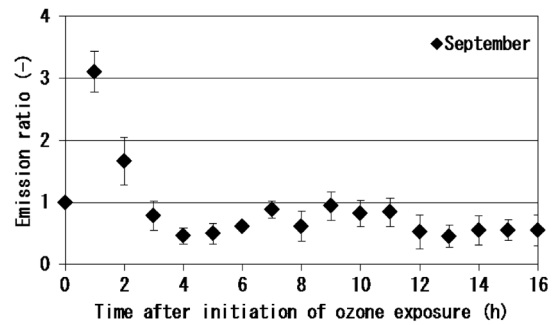


Fig. 5 Normalized  $\alpha$ -Pinene emissions after ozone exposure for *C. obtusa*.

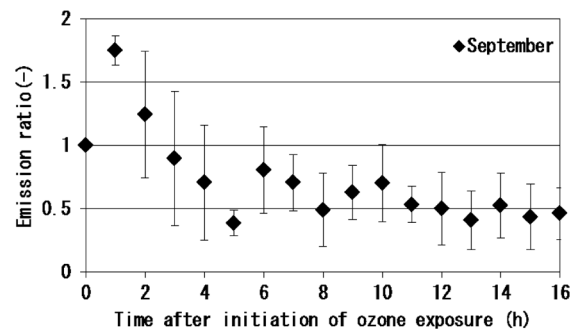


Fig. 6 Normalized  $\alpha$ -Pinene emissions after ozone exposure for *P. densiflora*.

以降の放出量の有意差検定 ( $p < 0.01$ ) では、 $1200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  の1度の実験以外ですべて有意差が観察された。その平均放出量比は光量  $0 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  で  $0.63 \pm 0.05$ 、 $1200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  で  $1.42 \pm 0.31$  となった (Fig. 7)。

照射した光量の影響で、収束期の  $\alpha$ -Pinene 放出量が減少する理由として、生体内の抗酸化物質の生成速度の関係が考えられる。樹木がBVOCsを放出する原因として、外的ストレスに対する防御反応や外的ストレスの軽減が仮説として存在する (Vickers et al., 2009; Paré and Tumlinson, 1999)。暴露直後は急激なストレスにより多量のBVOCsを放出するが、光量が弱い場合、暴露後期に生体内の抗酸化物質の生成に余裕ができ、 $\alpha$ -Pineneの放出量が減少した可能性が考えられる。逆に、光量が高い場合では、暴露後期においてもオゾン暴露によるストレスに光によるストレスも加わることで、酸化ストレスが強く生体内の抗酸化物質の生成が追いつかず、 $\alpha$ -Pineneの放出が行われたと考えられる。

### 3.4 温度変化

チャンバー内の光量を  $850 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  に固定し、温度を  $25^\circ\text{C}$  と  $35^\circ\text{C}$  に制御しスギを用いて同様の実験を行ったところ、収束期の  $\alpha$ -Pinene 放出量が基準状態と異なる結果を得た。暴露前と実験開始後12時間後以降の放出量の有意差検定 ( $p < 0.01$ ) では、 $25^\circ\text{C}$  の1度の実験以外ですべて有意差が観察された。平均放出量比は  $25^\circ\text{C}$  で  $1.16 \pm 0.10$ 、 $35^\circ\text{C}$  で  $0.49 \pm 0.15$  となった (Fig. 8)。

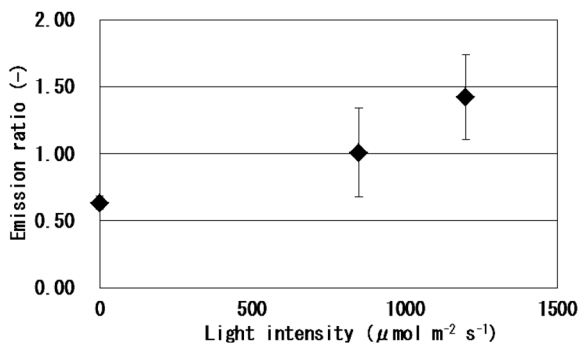


Fig. 7 Normalized  $\alpha$ -Pinene emissions after ozone exposure for *C. japonica* at various light intensities.

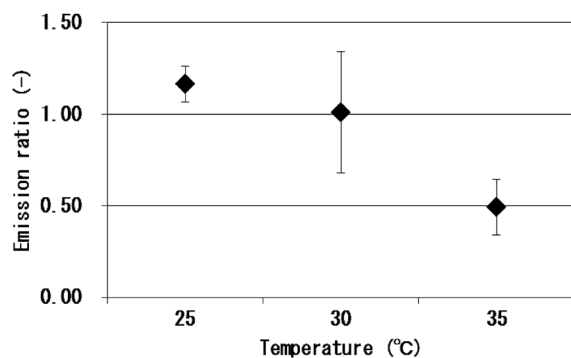


Fig. 8 Normalized  $\alpha$ -Pinene emissions after ozone exposure for *C. japonica* at various temperatures.

植物は温度が低い程抗酸化物質の生成速度が遅いという報告 (Gechev et al., 2003) がある。論文内で報告されている  $5 \sim 25^\circ\text{C}$  における抗酸化物質の生成速度の傾向を、 $25 \sim 35^\circ\text{C}$  の範囲でも同様の傾向がみられると仮定すると、本実験の高温条件下で、オゾン暴露後期の  $\alpha$ -Pinene 放出量が減少する理由として、生体内の抗酸化物質の生成速度が温度に依存している可能性が考えられる。温度が低い場合、抗酸化物質の生成が少なく、BVOCsの放出が必要となる。逆に、温度が高い場合では、抗酸化物質の生成が活発になり、BVOCsの放出が抑えられると考えられる。

### 3.5 オゾン濃度上昇率

暴露初期のオゾン濃度上昇率を  $25 \text{ ppb h}^{-1}$ 、 $50 \text{ ppb h}^{-1}$  に変化させ、初期のオゾン暴露濃度がスギの  $\alpha$ -Pinene 放出量に及ぼす影響について検討した。 $25 \text{ ppb h}^{-1}$ 、 $50 \text{ ppb h}^{-1}$  の速度でオゾン暴露を行った場合、放出量は緩やかに増加しその後、減少・収束した。暴露前と実験開始後12時間後以降の放出量の有意差検定 ( $p < 0.01$ ) では、すべての実験で有意差が観察された。平均放出量比は、 $25 \text{ ppb h}^{-1}$  で  $0.68 \pm 0.12$ 、 $50 \text{ ppb h}^{-1}$  で  $0.57 \pm 0.11$  となった。これは、オゾン濃度上昇率が、収束期の放出量に影響を及ぼすことを示しており、初期に  $100 \text{ ppb h}^{-1}$  のオゾン濃度上昇率で暴露を受けた場合、収束時には暴露前と同程度の放出量になるが、オゾン濃度上昇率が  $25 \text{ ppb h}^{-1}$ 、 $50 \text{ ppb h}^{-1}$  時では、暴露前の放出量を下回った。オゾン濃度上昇率が異なる場合の収束期での有意差検定 ( $p < 0.05$ ) では、 $25 \text{ ppb h}^{-1}$ 、 $50 \text{ ppb h}^{-1}$  間で有意差をほとんど示さなかった (Table 2)。これらの結果は、暴露時の初期濃度が順化後の  $\alpha$ -Pinene 放出量に影響を与えたこと示唆している。

## 4. 結 論

基準状態では、すべての樹木においてオゾン暴露直後、放出量が急激に増加・減少、収束するといった挙動を示した。季節変化等に伴い樹木によってばらつきはあるが、樹木の放出する  $\alpha$ -Pinene がオゾンに依存することが観察された。

照射する光量を変化させた実験では、光量が多いほど収束期の放出量が多かった。また、チャンバー内温度を変化させた実験では、温度が高いほど、収束期の放出量が少なかった。暴露初期のオゾン濃度上昇率を変化させた実験では、初期のオゾン濃度が収束期にも影響を及ぼすことが確認され

Table 2 Statistical significance test for experiments with different increasing rates of ozone concentration at the beginning of ozone exposure.

	$25 \text{ ppb h}^{-1}$	$50 \text{ ppb h}^{-1}$	$100 \text{ ppb h}^{-1}$
$25 \text{ ppb h}^{-1}$	—		*
$50 \text{ ppb h}^{-1}$		—	*
$100 \text{ ppb h}^{-1}$	*	*	—

\* $p < 0.05$ , Significant difference

た。これらのすべての実験において、オゾン暴露前と収束期の放出量は、結果・考察で示したとおり、基準状態のスギ、 $1200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 以外で有意差を示した。これらの知見は、オゾン暴露前後でのモノテルペン放出量の変化が暴露オゾン濃度以外の因子にも影響を受けることを示唆している。

本研究は、高濃度オゾンが $\alpha$ -Pinene放出量に与える影響を示しただけでなく、温度、光量条件、暴露初期濃度が $\alpha$ -Pinene放出量に与える影響を示したものであり、複雑なBVOCs放出インベントリの精緻化に寄与するものである。

### 参考文献

- Abeyratne, V. D. K., Ileperuma, O. A.: Open-top chamber method to assess the potential visible symptoms on foliage of annual crop plants exposed to ozone, *Cey. J. Sci.*, **35**(1), 1-7 (2006).
- Atkinson, R., Winer, A. M., Pitts, J. N.: Rate constants for the gas phase reactions of  $\text{O}_3$  with the natural hydrocarbons isoprene and  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene, *Atmos. Environ.*, **16**, 1017-1020 (1982).
- Atkinson, R., Hasegawa, D., Aschmann, S. M.: Rate constants for the gas-phase reactions of  $\text{O}_3$  with a series of monoterpenes and related compounds at  $296 \pm 2\text{K}$ , *Int. J. Chem. Kinet.*, **22**, 871-887 (1990).
- Bao, H., Kondo, A., Kaga, A., Tada, M., Sakaguti, K., Inoue, Y., Shimoda, Y., Narumi, D., Machimura, T.: Biogenic volatile organic compound emission potential of forests and paddy fields in the Kinki region of Japan, *Environ. Res.*, **106**, 156-169 (2008).
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M. O., Artaxo, P., Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, **303**, 1173-1176 (2004).
- Dement, W. A., Tyson, B. J., Mooney, H. A.: Mechanism of monoterpene volatilization in *Salvia mellifera*, *Phytochemistry*, **14**, 2555-2557 (1975).
- Gechev, T., Willekens, H., Van Montagu, M., Inzé, D., Van Camp, W., Toneva, V., Minkov, I.: Different responses of tobacco antioxidant enzymes to light and chilling stress, *J. Plant Physiol.*, **160**, 509-515 (2003).
- Guenther, A. B., Monson, R. K., Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, **96**, 799-808 (1991).
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.*, **98**, 12609-12617 (1993).
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, **100**(D5), 8873-8892 (1995).
- Guenther, A.: The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems, *Chemosphere*, **49**, 837-844 (2002).
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H., Washida, N.: Reaction of OH with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in air: Estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes, *J. Geophys. Res.*, **96**, D1, 947-958 (1991).
- 伊豆田 猛, 松村秀幸, 河野吉久, 清水英幸: 樹木に対するオゾンの影響に関する実験的研究, *大気環境学会誌*, **36**, 60-77 (2001).
- 環境省: 「光化学オキシダント調査検討会」報告書について, <http://www.env.go.jp/press> (2013.8.1アクセス).
- Killus, J. P., Whitten, G. Z.: Isoprene: A photochemical kinetic mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 142-148 (1984).
- Kim, J.-C., Kim, K.-J., Kim, D.-S., Han, J.-S.: Seasonal variations of monoterpene emissions from coniferous trees of different ages in Korea, *Chemosphere*, **59**, 1685-1696 (2005).
- Lamb, B., Westberg, H., Allwine, G.: Biogenic hydrocarbon emissions from deciduous and coniferous trees in the United States, *J. Geophys. Res.*, **90**, 2380-2390 (1985).
- Llusà, J., Peñuelas, J., Gimeno, B. S.: Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations, *Atmos. Environ.*, **36**, 3931-3938 (2002).
- Matsunaga, S., Niwa, S., Mochizuki, T., Tani, A., Kusumoto, D., Utsumi, Y., Enoki, T., Hiura, T.: Seasonal variation in basal emission rates and composition of mono- and sesquiterpenes emitted from dominant conifers in Japan, *Atmos. Environ.*, **69**, 124-130 (2013).
- Nunes, T. V., Pio, C. A.: Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests, *Chemosphere—Global Change Science*, **3**, 239-248 (2001).
- Paré, P. W., Tumlinson, J. H.: Plant volatiles as a defense against insect herbivores, *Plant Physiol.*, **121**, 325-331 (1999).
- Schuh, G., Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Rockel, P., Rudolph, J., Wildt, J.: Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity, *J. Atmos. Chem.*, **27**, 291-318 (1997).

- 谷 晃: 大気環境の健康影響と植物影響, *大気環境学会誌*, **45**, A13-A20 (2010).
- Tingey, D.: The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live oak and slash pine (Atmospheric Biogenic Hydrocarbons, J. Bufalini and R. Arnsts, Butterworth, Stoneham, Mass.), pp. 53-72 (1981).
- Vallat, A., Gu, H., Dorn, S.: How rainfall, relative humidity and temperature influence volatile emissions from apple trees in situ, *Phytochemistry*, **66**, 1540-1550 (2005).
- Vickers, C. E., Gershenzon, J., Lerdau, M. T., Loreto, F.: A unified mechanism of action for volatile isoprenoids in plant abiotic stress, *Nat. Chem. Biol.*, **5**, 283-291 (2009).
- Yokouchi, Y., Ambe, Y.: Factors affecting the emission of monoterpenes from Red Pine (*Pinus densiflora*), *Plant Physiol.*, **75**, 1009-1012 (1984).
- Yokouchi, Y., Ambe, Y.: Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmos. Environ.*, **19**, 1271-1276 (1985).
- (受稿日 2013. 8. 31) (掲載決定日 2013. 11. 13)

## 高濃度オゾン条件下での針葉樹からのモノテルペン放出量

西村 弘<sup>1\*</sup>, 近藤 明<sup>1</sup>, 乾 雄人<sup>1</sup>, 嶋寺 光<sup>1</sup>, 井上 義雄<sup>1</sup>

1 大阪大学大学院工学研究科 565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

高濃度オゾンが日本の代表的な針葉樹であるスギ、ヒノキ、アカマツのモノテルペン放出量に与える影響を把握するため、グロースチャンバーを用いて光量や温度を制御し、オゾン暴露実験を行った。すべての実験で、オゾン暴露直後、放出量が急激に増加し、減少・収束するという挙動を示した。基準状態（暴露オゾン濃度 100 ppb、初期オゾン濃度上昇率 100 ppb h<sup>-1</sup>、気温 30℃、相対湿度 50%、光量 850 μmol m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>）における収束期での  $\alpha$ -Pinene 平均放出量は暴露前との放出量比で、平均±標準偏差で、ヒノキ 0.53±0.21、アカマツ 0.46±0.24 となり暴露前と比べ減少したが、スギは 1.01±0.33 となりほとんど変わらなかった。暴露時の光量・温度条件がスギの  $\alpha$ -Pinene 放出量に与える影響を検討するため、異なる光量・温度条件下でチャンバーを制御し暴露実験を行った。収束期の  $\alpha$ -Pinene 平均放出量は暴露前との放出量比で、光量 1200 μmol m<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> で 1.42±0.31、温度 35℃ で 0.49±0.15 となり、光量増加で増加し、温度上昇で減少した。加えて、暴露初期のオゾン濃度上昇率がスギの  $\alpha$ -Pinene 放出量に及ぼす影響についても検討した。初期のオゾン濃度上昇率を 25 ppb h<sup>-1</sup>、50 ppb h<sup>-1</sup> とした場合、収束期の平均放出量は暴露前との放出量比で、それぞれ 0.68±0.12、0.57±0.11 となり暴露前より少なく、初期濃度が収束期の  $\alpha$ -Pinene 放出量に影響を及ぼすことが観察された。これらの知見は、オゾン暴露前後でのモノテルペン放出量の変化が暴露オゾン濃度以外の因子にも影響を受けることを示唆している。